LA PILE A ANODE DIFFUSIVE

ESSAIS DE MESURE DE LA VITESSE DE RÉACTION RELATIVE DES DÉPOLARISANTS LIQUIDES

Dissertation inaugurale

présentée à la faculté de philosophie de l'université de Bâle
pour l'obtention du grade de docteur en philosophie

par

CAMILLE BAILLOD
de Gorgier (canton de Neuchâtel)

BALE
Imprimerie E. Birkhäuser & Cie.
1927

LA PILE A ANODE DIFFUSIVE

ESSAIS DE MESURE DE LA VITESSE DE RÉACTION RELATIVE DES DÉPOLARISANTS LIQUIDES

Dissertation inaugurale

présentée à la faculté de philosophie de l'université de Bâle
pour l'obtention du grade de docteur en philosophie

par

CAMILLE BAILLOD
de Gorgier (canton de Neuchâtel)

BALE
Imprimerie E. Birkhäuser & Cie.
1927

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *A. L. Bernoulli* und Dr. *Fr. Fichter.*

Basel, den 15. Februar 1927.

Prof. Dr. *Fr. Fichter.*
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen X
Fasciculus Quartus.

DÉDIÉ A ANTOINE MORELL

MALIX (GRISONS)

La pile à anode diffusive.
Essais de mesure de la vitesse de réaction relative des dépolarisants liquides

INTRODUCTION.

L'objet de la présente étude est la recherche d'un procédé pratique de détermination de l'efficacité des dépolarisants liquides dans les piles électriques.

Au cours de cette étude, le but que nous nous proposions d'atteindre, était la réalisation d'une pile électrique d'un volume de quelques dm^3, capable de débiter des courants de l'ordre de grandeur d'une centaine d'ampères, et possédant une puissance constante d'une centaine de watts.

Nous avons atteint ce but en maintenant constante la concentration du dépolarisant à la surface de l'anode.

En envisageant ce point de vue, on conçoit aisément que, par l'emploi d'une anode permettant une arrivée continue des dépolarisants il soit possible de comparer les vitesses de réaction de ceux-ci. Il suffit pour cela d'admettre que, toutes choses restant égales, la vitesse de réaction du dépolarisant est directement proportionnelle à l'intensité du courant fourni.

Ceci résulte de ce que l'intensité du courant fourni par une pile est proportionnelle à la quantité d'eau formée électrochimiquement à l'anode pendant l'unité de temps. On sait d'autre part que la vitesse de formation de l'eau à l'anode dépend de la concentration de ses éléments à la surface de celle-ci.

La relation suivante exprime cette interdépendance.

$$i = C[H_2]^2 [O_2]$$

D'après cette notation:

i désigne l'intensité du courant;

C est une constante qui tient compte de la constante de la vitesse de réaction à la surface de l'anode, du coefficient de partage de l'hydrogène et de l'oxygène entre l'électrolyte et l'électrode, de la surface de l'électrode et de l'équivalent électrochimique;

$[H_2]$ désigne la concentration de l'hydrogène à la surface de l'anode;

$[O_2]$ désigne la concentration de l'oxygène à la surface de l'anode.

Remarquons cependant que la relation précédente ne doit pas être confondue avec l'équation exprimant la vitesse de réaction d'une réaction bimoléculaire. Elle ne sert qu'à fixer les idées sur les grandeurs déterminant la réaction électrochimique à l'anode. Elle ne doit être considérée que comme une approximation, car on ne peut pas

affirmer qu'une telle relation permette d'exprimer toutes les réactions électrochimiques s'effectuant à la surface d'une électrode.

Aucun traité d'électrochimie ne décrit une méthode de détermination de la vitesse de réaction des dépolarisants. Cependant en consultant les revues d'électrochimie et de chimie physique, on trouve un mémoire de *F. Weigert*, intitulé: Studien über die Wirkung der Depolarisatoren[1]).

L'auteur détermine la vitesse de réaction des dépolarisants au moyen des indications que fournit l'étude des courants résiduels. Je rappelle à titre d'orientation le principe de cette méthode:

Quand on relie les pôles d'une source d'électricité aux électrodes de métaux peu attaqués, plongeant dans des électrolytes, pour des valeurs très faibles de la f. e. m. de la source, il passe un courant i dont l'intensité décroit rapidement et tend vers i_0.

Si l'on porte en abscisse les valeurs de la f. e. m. de la source et en ordonnée les valeurs correspondantes de l'intensité, on obtient des courbes appellées: courbes de courants résiduels. Ces courbes sont caractérisées par un palier, qui correspond au domaine de la courbe, où pour une valeur constante de la différence de potentiel aux bornes, l'intensité du courant décroit rapidement.

Si l'on sépare la source du voltamètre, les électrodes présentent entre elles pendant longtemps une différence de potentiel, mais celle-ci décroit avec le temps; c'est le phénomène de la dépolarisation spontanée. Le courant de décharge obtenu en réunissant les électrodes est d'autant plus faible qu'on a attendu plus longtemps avant de faire débiter le voltamètre. Le courant de décharge étudié comme le courant de charge permet d'établir les courbes de courants résiduels, dont l'allure est semblable à celles du courant de charge. Les courbes de courant résiduel de décharge sont caractérisées par un palier. où, pour une valeur constante de la différence de potentiel aux bornes, l'intensité croit rapidement (fig. 1). Voir à ce propos: Zur Theorie des Reststroms. Von *W. Nernst* und *E. S. Merriam*[2]).

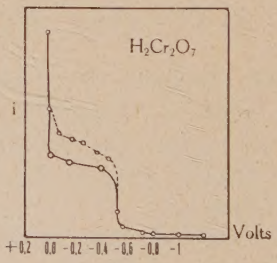

Fig. 1.

L'auteur du mémoire admet comme valeur approchée de la vitesse de réaction du dépolarisant la différence entre la tension aux bornes au palier où, pour une valeur constante de la tension l'intensité croit rapidement, et la f. e. m. mesurée au potentiomètre alors que la pile ne débite pas de courant.

L'auteur ne propose cette méthode que pour l'étude des dépolarisants réagissant lentement, car les mesures ne sont possibles que dans ce cas là.

Comme les dépolarisants dont nous nous proposions d'étudier les vitesses de réaction sont précisément des dépolarisants à réaction

[1]) Z. El. Ch. **12**, 377 (1906).
[2]) Z. physikal. Ch. **53**, 235 (1905).

rapide, on conçoit que la méthode de *F. Weigert* ne soit pas applicable avec succès dans ce cas.

Nous proposant de déterminer les conditions pratiques dans lesquelles il faut se placer pour tirer d'un système électrochimique l'énergie électrique maxima avec une puissance maxima, nous sommes arrivés à reconnaître la nécessité de l'emploi de l'électrode diffusive.

L'expérience a montré qu'au delà d'une certaine vitesse de diffusion du dépolarisant à travers l'anode, la puissance de la pile, toutes choses restant égales, ne dépend que du pouvoir oxydant du dépolarisant.

D'autre part certains essais comparatifs ont montré que la puissance de la pile, et le rendement électrochimique du métal cathodique dépendent de la composition chimique de l'électrolyte et de la concentration de ses composants.

L'étude critique des résultats obtenus nous a permis dans certains cas de nous faire une représentation utile du mécanisme électrochimique, et de différencier les taux des réactions électrochimiques et des réactions chimiques proprement dites.

L'étude du rapport entre la quantité de métal cathodique dissoute avec dégagement d'hydrogène et la quantité de ce métal électrochimiquement utilisée, à permis de constater que celui-ci variait selon le débit de la pile pour un même électrolyte.

On conçoit par là, qu'il ne soit pas possible d'étudier la vitesse de réaction d'un dépolarisant liquide sans tout d'abord définir exactement dans quelles conditions il a été employé dans une pile. L'anode diffusive permet d'utiliser un dépolarisant dans des conditions faciles à reproduire exactement.

La notion de puissance d'une pile ne prend un sens que si l'on a soin de définir les conditions dans lesquelles elle a été mesurée. Pour chaque mesure nous indiquons la composition de l'électrolyte, la composition du dépolarisant, et la pression exercée sur ce dernier, la distance entre la cathode et l'anode, et leurs grandeurs respectives.

Les courbes de puissance des piles étudiées ont été obtenues en portant en abscisse l'intensité du courant débité par la pile et en ordonnée le produit de cette intensité par la différence de potentiel aux bornes correspondantes.

L'électrode diffusive[1]).

Une baguette de charbon, telle que celles qu'on emploie pour les lampes à arc, évidée jusqu'à quelques millimètres de sa base, constitue ce qu'on appelle une électrode diffusive.

Si l'on envoie à l'intérieur de cette électrode un dépolarisant sous pression, on réalise une anode, à la surface extérieure de laquelle le

[1]) Die Diffusionsgaselektrode, von Dr. *A. Schmid*, Basel. Verlag von *Ferdinand Enke*, Stuttgart, 1923.

dépolarisant jaillit après avoir traversé les pores et conserve pratiquement toujours la même composition. Si cette électrode est employée dans une pile, au fur et à mesure que le dépolarisant est décomposé par la réaction électrochimique à la surface extérieure, il est chassé par la pression du dépolarisant, qui se trouve dans l'électrode et diffuse dans l'électrolyte.

Grâce à cet artifice, on supprime pratiquement la polarisation par variation de concentration au voisinage de l'anode.

D'autre part, si l'on règle par la pression la vitesse de diffusion du dépolarisant, on peut employer l'anode sans diaphragme, car la composition de l'électrolyte varie très peu.

Principes fondamentaux de la méthode proposée pour la détermination de la vitesse de réaction des dépolarisants.

Si dans un électrolyte, convenablement choisi, plonge une anode diffusive, et une cathode, lorsque on relie l'anode à la cathode au moyen d'un fil conducteur, on obtient un courant, dont l'intensité varie très peu avec le temps.

L'intensité de ce courant (toutes choses restant égales) dépend de la composition du dépolarisant, et au-dessus d'une certaine vitesse de diffusion de celui-ci, ne dépend que de cette composition.

S'il s'agit de comparer différents dépolarisants, qui, combinés avec une même cathode présentent des f. e. m. différentes, l'intensité du courant dépend aussi de ce facteur.

Afin de tenir compte de ce dernier facteur dans la détermination des vitesses de réaction des dépolarisants, on mesure l'intensité du courant fourni par la pile pour différentes valeurs de la différence de potentiel aux bornes dans chacun des cas étudiés en intercalant une résistance règlable dans le circuit.

De cette façon on peut calculer les variations de la puissance de la pile et déterminer le maximum de cette grandeur. Il est aisé de concevoir qu'à la puissance maxima de la pile correspond le maximum de la vitesse de réaction du dépolarisant employé, car le maximum d'arrivée des dépolarisants employés étant supposé constant dans tous les cas, la puissance de la pile est proportionnelle au pouvoir oxydant des dépolarisants utilisés.

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE.

Choix d'une anode diffusive.

Parmi les différents charbons comprimés, qu'on trouve dans le commerce, le charbon de cornue *Siemens* paraît au premier abord convenir particulièrement à la préparation des électrodes diffusives. Il est très facile à percer et présente une porosité régulière. Certains

d'entre eux contiennent une quantité notable de chlorure de sodium, qui se dissout lentement dans l'eau. On obtient de la sorte une électrode à grande porosité.

Toutefois ces derniers charbons présentent le plus souvent de nombreuses fentes. En outre ils sont friables et ne résistent pas au choc.

D'autre part les charbons artificiels provenant d'autres maisons sont trop compacts et fournissent des électrodes diffusives de porosité trop faible.

L'expérience a montré que le charbon nommé „Krone extra" de la maison *Conradty* à Nuremberg convient parfaitement à la préparation des électrodes diffusives. Ce charbon est d'une couleur gris-noir, il se distingue par sa grande résistance au choc et par sa dureté. La couche superficielle des baguettes de charbon Krone extra, appelée couche de pression, est de porosité plus faible que celle de l'intérieur. Afin de la supprimer, il suffit de la frotter avec du papier de verre ou de l'enlever au moyen d'un burin. La baguette débarrassée de sa couche de pression, est percée au moyen d'un foret au tour. Au moment où elle est percée jusqu'à quelques millimètres de l'extrémité, on retire le foret. Le diamètre du trou est choisi de telle manière, que l'épaisseur de la paroi de l'électrode comporte quelques millimètres.

Si l'électrode diffusive obtenue n'est pas suffisamment poreuse, il suffit pour augmenter sa porosité, de la chauffer au rouge sombre et de la refroidir brusquement dans l'eau courante. En répétant cette opération un certain nombre de fois, on augmente considérablement le nombre et la grandeur des pores, en disloquant les particules de charbon comprimé.

Une électrode diffusive de porosité convenable permet à un liquide conduit dans sa cavité sous une pression d'environ une atmosphère, de diffuser librement à travers sa paroi.

La répartition des pores dans la paroi d'une électrode diffusive Krone extra ainsi préparée est très régulière.

Il est aisé de s'en rendre compte en observant le liquide jaillir régulièrement sur toute la surface extérieure, sitôt que l'électrode est sous pression.

Du choix de l'électrolyte.

L'expérience a montré qu'une solution d'acide sulfurique normale, saturée de sel de cuisine, est très facile à reproduire. En outre, la résistance ohmique d'une telle solution est très faible.

D'autre part une électrode de zinc amalgamé est attaquée régulièrement par une telle solution et le dégagement d'hydrogène est très faible pendant le fonctionnement de la pile.

Du choix de la cathode.

Au cours de nos premiers essais nous avons employé des lames d'aluminium pratiquement pur (99,5%) amalgamées.

Comme le dégagement d'hydrogène était très grand, d'autant plus grand que la densité de courant était plus faible, les mesures effectuées étaient difficiles à reproduire, car, au moment où les bulles d'hydrogène s'échappaient, le millivoltmètre et le milliampèremètre accusaient des variations considérables.

Afin de pouvoir reproduire facilement les mesures effectuées, nous avons renoncé à l'emploi de l'aluminium.

Plus tard nous avons effectué nos expériences en utilisant des électrodes de zinc amalgamé.

Dans ce dernier cas le dégagement d'hydrogène à la cathode est pratiquement nul.

Du choix des instruments de mesure.

Lors de nos premières expériences nous avons effectué les mesures des f. e. m. au moyen d'un potentiomètre. Nous remarquâmes que le potentiel d'un élément à diffusion varie constamment, si bien qu'il est impossible de reproduire les mesures effectuées au potentiomètre.

Plus tard nous avons effectué les mesures des f. e. m. au moyen d'un millivoltmètre d'une résistance intérieure de 1000 ohms.

Les mesures d'intensité ont été effectuées au moyen d'un milliampèremètre shunté par une résistance convenable.

Afin d'observer les variations de l'intensité du courant débité par les chaînes étudiées, nous avons employé une résistance règlable de l'ordre de grandeur de quelques ohms.

Compte rendu des essais de mesure préliminaires.

Afin qu'il soit possible de se rendre compte de l'importance des détails de la méthode expérimentale, je rappelle brièvement les observations faites au cours des essais préliminaires.

Une électrode diffusive „Krone extra" soigneusement rodée à l'extrémité ouverte est ajustée (comme un bouchon de verre dans une bouteille rodée) dans le trou que comporte une plaque de graphite percée de part en part dans le sens de l'épaisseur.

Grâce à cet artifice il est facile de fixer l'électrode diffusive en posant la plaque de graphite sur le récipient contenant l'électrolyte.

D'autre part le contact de l'électrode diffusive avec le fil conducteur s'effectue aisément au moyen d'une plaque de cuivre, soudée à l'extrémité de ce fil, que l'on applique sur la plaque de graphite à l'endroit, qui se trouve en dehors du récipient, au moyen d'une pince munie d'une vis de pression.

Le dépolarisant est conduit dans l'électrode diffusive au moyen d'un tuyau de caoutchouc à parois épaisses. La liaison entre le tube de caoutchouc et l'électrode diffusive est assurée au moyen d'un tube de graphite de forme spéciale, qui s'emboîte exactement dans l'électrode diffusive à une extrémité et s'ajuste à l'autre extrémité dans le tube de caoutchouc grâce à deux renflements qui assurent l'étanchéité (voir fig. 2).

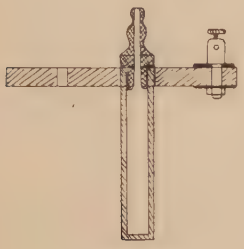

Fig. 2.

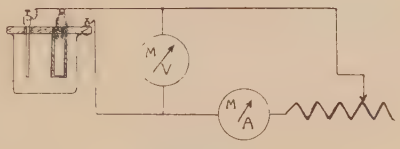

Fig. 3.

Lors des premiers essais la liaison de l'électrode au tube de caoutchouc était assurée au moyen d'un tube de verre fixé dans la cavité de l'électrode au moyen de goudron coulé dans les interstices.

Ce mode de liaison dût être rapidement abandonné à cause de sa fragilité. Afin d'assurer l'étanchéité du graphite, celui-ci est imbibé de paraffine.

En outre afin d'assurer un bon contact de l'électrode avec la plaque de graphite, l'extrémité de l'électrode qui s'ajuste dans celle-ci est imbibée de paraffine. Avant l'ajustement, l'électrode et la plaque de graphite sont débarrassés de la paraffine qui se trouve à leur surface au moyen d'un chiffon imbibé de benzène.

Mesure des f. e. m. des piles diffusives au moyen du potentiomètre.

Les mesures furent effectuées au moyen du potentiomètre *Hartmann et Braun.*

Les chaînes étudiées sont décrites selon le chéma suivant:

cathode | électrolyte | anode dépolarisant

Notations:

soit: N_1 la lecture effectuée au potentiomètre lorsque la pile étalon est intercalée dans le circuit.

N la lecture effectuée au potentiomètre lorsque la chaîne à étudier est intercalée dans le circuit.

La pile *Weston* fut employée comme étalon. Sa f. e. m. est de 1,0183 volt à la température de 18°. La f. e. m. est donnée par la relation suivante:

$$\text{f. e. m.} = \frac{N \times 1{,}0183}{N_1}$$

Essai No. 1.

Mesure de la f. e. m. de la chaîne:

Aluminium amalgamé	Solution saturée de ClNa	Krone extra Acide nitrique concentré = P 2 cm Hg.

a) *au potentiomètre:*

$N_1 = 0,5$

Temps:

0 minute $N = 1,233$ f. e. m. = 2,51 volts
5 minutes $N = 1,236$
15 minutes $N = 1,243$
20 minutes $N = 1,244$ f. e. m. = 2,53 volts

b) *au millivoltmètre:*

Temps en minutes:	f. e. m. en volts:
0	2,47 volts
1 minute	2,46 „
2 minutes	2,46 „
3 minutes	2,455 „
5 minutes	2,45 „
10 minutes	2,45 „

Le résultat de ce premier essai montre que l'erreur commise en mesurant les différences de potentiel au millivoltmètre (que nous appellerons pour plus de commodité: f. e. m. millivoltmètre = (f. e. m. M.) est inférieure à 10 centivolts.

Essai No. 2.

Mesure de la f. e. m. de la chaîne:

Aluminium amalgamé	Solution saturée de ClNa Acide sulfurique normal	Krone extra Acide nitrique concentré

Pression sur le dépolarisant = 2 cm Hg.

$N_1 = 0,5$
$N = 0,978$ f. e. m. = 1,97 volts
f. e. m. millivoltmètre = 1,97 volts

Le dégagement de gaz à la cathode imprime à l'aiguille du galvanomètre des mouvements désordonnés et allant de gauche à droite ce qui empêche d'effectuer les mesures.

Essai No. 3.

Mesure de la f. e. m. de la chaîne:

Zinc amalgamé	Solution saturée de ClNa	Krone extra Acide nitrique concentré

$N_1 = 0,5$

Temps:

0 minute $N = 1,002$ f. e. m. = 2,04 volts
10 minutes $N = 1,0025$
20 minutes $N = 1,0003$ f. e. m. = 2,036 volts
f. e. m. millivoltmètre = 2,04 volts

L'aiguille du galvanomètre est immobile au moment où le potentiomètre a été réglé pour compenser l'effet de la chaîne mesurée.

Essai No. 4.

Mesure de la f. e. m. de la chaîne:

Zinc amalgamé	Solution saturée de ClNa Acide sulfurique normal	Krone extra Acide nitrique concentré

$N_1 = 0,5$

Temps:

0 minute $N = 0,9968$ f. e. m. = 2,029 volts
5 minutes $N = 0,9964$ f. e. m. millivoltmètre = 2,03 volts
10 minutes $N = 0,9965$
20 minutes $N = 0,9965$

Les expériences précédentes montrent que les mesures effectuées en employant le zinc amalgamé comme cathode sont facilement reproductibles. L'emploi de l'aluminium amalgamé n'est pas recommandable, car le dégagement des bulles de gaz hydrogène trouble les mesures.

D'autre part pour les mesures de différence de potentiel où l'exactitude de la 2ème décimale n'est pas exigée, il n'est pas nécessaire d'employer le potentiomètre.

Au cours des mesures dont le compte-rendu suivra, ne pouvant atteindre une telle précision, à cause de la polarisation notable de toutes ces piles, les différences de potentiel ont été mesurées au moyen du millivoltmètre.

Description de l'appareil.

Le récipient contenant l'électrolyte contient 5 litres. Les dimensions sont les suivantes:

Largeur = 10 centimètres
Longueur = 20 „
Profondeur = 25 „

Un récipient d'une telle contenance permet de glisser la plaque de graphite supportant les deux pôles de la pile dans le sens de sa longueur.

De cette façon la composition de l'électrolyte se trouvant entre les deux électrodes, ne varie pratiquement pas au cours des mesures. La plaque de graphite possède les dimensions suivantes:

Longueur = 15 centimètres
Largeur = 4 „
Epaisseur = 1 „

Elle est munie d'un trou dans lequel vient s'ajuster l'anode diffusive et d'une fente, dans laquelle vient s'ajuster la cathode; cette dernière est isolée de la plaque de graphite au moyen d'une gaine de caoutchouc.

Grâce à ce dispositif, la distance qui sépare la cathode de l'anode est pratiquement invariable.

Au cours des expériences suivantes cette distance était de 5 cm.

Le dépolarisant était soumis à la pression de l'azote tiré d'une bouteille à gaz comprimé, munie d'un robinet de réduction permettant de faire varier la pression de 0 à 4 atmosphères.

Le récipient en verre contenant l'électrolyte, rempli jusqu'au bord supérieur, était placé dans une cuvette en verre, dans laquelle l'électrolyte débordait par suite de l'augmentation de volume causée par la diffusion du dépolarisant.

Tableau des résultats des mesures effectuées.

Notations:

SO_4H_2(1:1) désigne un mélange d'un volume d'acide sulfurique concentré avec un volume d'eau.

f. e. m. M. désigne la force électromotrice de la pile mesurée avant que celle-ci ait débité du courant.

(f. e. m. M.) désigne la tension aux bornes de la pile mesurée immédiatement après que celle-ci ait débité le courant nécessaire pour effectuer la mesure de sa puissance.

La notation **M** indique que la mesure a été effectuée au moyen du millivoltmètre.

P désigne la pression en cm de mercure exercée sur le dépolarisant. Les intervalles de temps qui séparent deux mesures successives sont de 30 secondes.

La première série de mesures a été effectuée avec le dispositif suivant:

Cathode: Longueur = 18 cm
Largeur = 10 mm
Epaisseur = 1 mm
Anode: Longueur = 18 cm
Diamètre extérieur = 12 mm
Diamètre intérieur = 6 mm
Distance entre les 2 électrodes = 5 cm

Tableau 1. (fig. 4 A)

Aluminium amalgamé | Solution saturée de ClNa | 1 volume ClO_3Na sol. sat. 2,6 vol. SO_4H_2 (1:1)

P = 15 cm Hg. f. e. m. M. = 2,6 volts

Intensité en ampères	Diff. de potentiel aux bornes en volts	Puissance en watts	(f. e. m. M.) en volts
4,1	0,4	1,64	2,35
3,9	0,4	1,56	2,1
3,5	0,5	1,75	2,1
3,2	0,8	2,56	2,1
2,85	1,0	2,85	2,1
2,3	1,2	2,76	2,1
1,85	1,4	2,59	2,1
1,6	1,5	2,4	2,1
1,45	1,6	2,32	2,1
1,15	1,8	2,07	2,1
0,8	2,0	1,6	2,1

Tableau 2. (fig. 4 B)

Aluminium amalgamé | Solution saturée de ClNa | 1 volume ClO_3Na sol. sat. 2,6 volumes SO_4H_2 (1:1) 3,6 volumes eau

P = 38 cm Hg. f. e. m. M. = 2,05 volts

Intensité en ampères	Diff. de potentiel aux bornes en volts	Puissance en watts	(f. e. m. M.) en volts
3,3	0,2	0,66	1,55
3,2	0,2	0,64	1,55
3,1	0,3	0,93	1,55
2,9	0,4	1,16	1,55
2,6	0,6	1,56	1,55
2,5	0,6	1,50	1,55
2,0	0,8	1,60	1,55
1,7	1,0	1,70	1,55
1,2	1,2	1,44	1,55
1,1	1,2	1,32	1,55
0,75	1,4	1,05	1,55
0,7	1,4	0,98	1,55
0,5	1,5	0,75	1,55
0,4	1,5	0,60	1,55
0,35	1,55	0,54	1,55

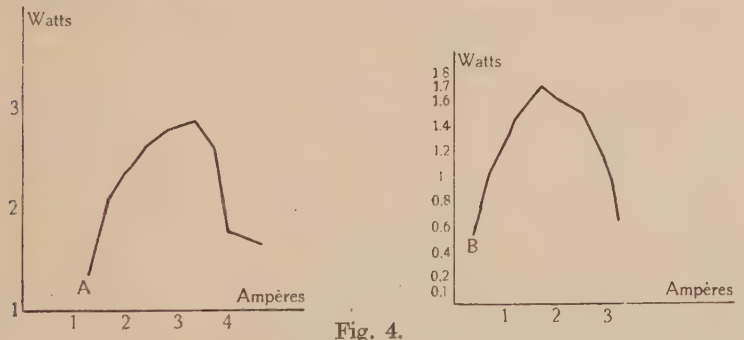

Fig. 4.

Tableau 3. (fig. 5 A)

Aluminium amalgamé | Solution saturée de ClNa | 1 vol. $Cr_2O_7Na_2$ sol. sat. 2 vol. SO_4H_2 (1:1)

P = 38 cm Hg. f. e. m. M. = 2,7 volts

Intensité en ampères	Diff. de potentiel aux bornes en volts	Puissance en watts	(f. e. m. M.) en volts
5,1	0,6	3,06	2,4
3,9	1,0	3,90	2,4
3,3	1,2	3,96	2,4
2,3	1,5	3,45	2,4
2,0	1,1	2,2	2,4
0,6	2,2	1,32	2,4

Tableau 4. (fig. 5 B)

Aluminium amalgamé | Solution saturée de ClNa | 1 vol. $Cr_2O_7Na_2$ sol. sat. 2 vol. SO_4H_2 (1:1) 3 vol. eau

P = 38 cm Hg f. e. m. M. = 2,7 volts.

Intensité en ampères	Diff. de potentiel aux bornes en volts	Puissance en watts	(f. e. m. M.) en volts
5,1	0,6	3,06	2,35
4,6	0,6	2,76	2,35
4,4	0,6	2,64	2,35
3,5	1,0	3,50	2,35
3,3	1,0	3,30	2,35
2,0	1,5	3,0	2,35
0,8	2,0	1,6	2,35

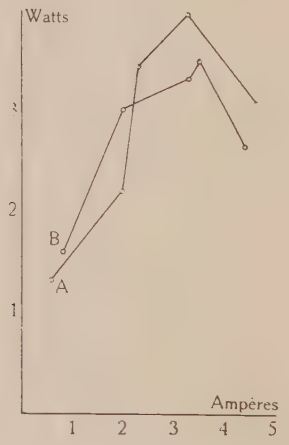

Fig. 5.

Tableau 5. (fig. 6 A)

Aluminium amalgamé | Solution saturée de ClNa | 1 vol. $Cr_2O_7Na_2$ sol. sat. 2 vol. SO_4H_2 (1:1) 6 vol. eau

P = 38 cm Hg f. e. m. M. = 2,6 volts

Intensité en ampères	Diff. de potentiel aux bornes en volts	Puissance en watts	(f. e. m. M.) en volts
5,1	0,6	3,06	2,3
4,6	0,6	2,76	2,3
4,4	0,6	2,64	2,3
3,5	1,0	3,50	2,3
2,1	1,5	3,15	2,3
1,5	1,6	2,40	2,3
1,0	1,8	1,80	2,3
0,7	2,0	1,40	2,3

Tableau 6. (fig. 6 B)

Aluminium amalgamé — Solution saturée de ClNa — 1 vol. $Cr_2O_7Na_2$ sol. sat. / 2 vol. SO_4H_2 (1:1) / 9 vol. eau

P = 38 cm Hg — f. e. m. M. = 2,6 volts

Intensité en ampères	Diff. de potentiel aux bornes en volts	Puissance en watts	(f. e. m. M.) en volts
4,8	0,4	1,92	2,2
4,3	0,6	2,58	2,2
3,2	1,0	3,20	2,2
2,45	1,2	2,94	2,2
2,0	1,4	2,80	2,2
1,7	1,5	2,55	2,2
1,5	1,6	2,40	2,2
1,1	1,8	1,98	2,2
0,7	2,0	1,4	2,2

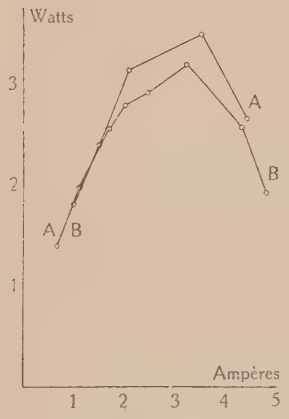

Fig. 6.

Tableau 7. (fig. 7 A)

Aluminium amalgamé — Solution saturée de ClNa — 1 vol. $Cr_2O_7Na_2$ sol. sat. / 2 vol. SO_4H_2 (1:1) / 12 vol. eau

P = 38 cm Hg — f. e. m. M. = 2,55 volts

Intensité en ampères	Diff. de potentiel aux bornes en volts	Puissance en watts	(f. e. m. M.) en volts
4,6	0,4	1,84	2,1
4,1	0,6	2,46	2,1
3,5	0,8	2,80	2,1
3,1	1,0	3,1	2,1
2,5	1,2	3,0	2,1
2,0	1,4	2,8	2,1
1,7	1,5	2,55	2,1
1,4	1,6	2,24	2,1
0,85	2,0	1,7	2,1
0,5	2,2	1,1	2,1

Tableau 8. (fig. 7 B)

Aluminium amalgamé | Solution saturée de ClNa | SO_4H_2 (1:1) saturé de Cl_3Fe

P = 38 cm Hg f. e. m. M. = 2,1 volts

Intensité en ampères	Diff. de potentiel aux bornes en volts	Puissance en watts	(f. e. m. M.) en volts
3,05	0,4	1,22	1,4
2,4	0,6	1,44	1,4
1,4	1,0	1,4	1,4
1,8	0,8	1,44	1,4
0,8	1,2	0,96	1,4

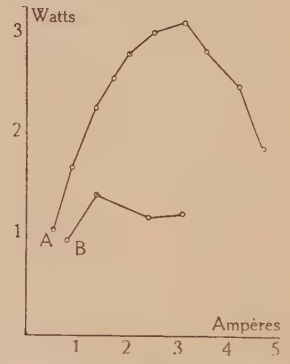

Fig. 7.

Dans la première série de mesures nous avons passé des petites résistances aux grandes, ce qui provoque une polarisation notable de la pile dès le commencement des mesures.

En outre la régénération partielle des électrodes provoque des discontinuités importantes dans la courbe des puissances.

Dans la seconde série de mesures, nous avons passé des grandes résistances aux petites, ce qui permet d'obtenir des courbes plus régulières.

La seconde série de mesures a été effectuée avec le dispositif suivant:

Cathode: Longueur = 10 cm
Largeur = 10 mm
Epaisseur = 1 mm
Anode: Longueur = 10 cm
Diamètre extérieur = 12 mm
Diamètre intérieur = 6 mm
Distance entre les deux électrodes = 3½ cm.

Nous avons choisi une pression de 76 cm de mercure, car au-dessus de cette pression la puissance de notre pile varie très peu.

Tableau 9. (fig. 8 A)

Zinc amalgamé | Solution saturée de ClNa, Acide sulfurique normal | 1 vol. $S_2O_8(NH_4)_2$ sol. sat., 1 vol. SO_4H_2 (1:1), 1 vol. eau

P = 76 cm Hg f. e. m. M. = 2 volts

Intensité en ampères	Diff. de potentiel aux bornes en volts	Puissance en watts	(f. e. m. M.) en volts
0,3	1,7	0,51	1,84
0,4	1,6	0,64	1,81
0,5	1,52	0,76	1,78
0,6	1,44	0,86	1,75
0,7	1,37	0,95	1,73
0,8	1,3	1,04	1,7
0,9	1,22	1,09	1,66
1,0	1,16	1,16	1,63
1,1	1,08	1,19	1,58
1,2	1,02	1,22	1,56
1,3	0,96	1,25	1,54
1,4	0,86	1,20	1,46
1,5	0,8	1,20	1,44
1,6	0,74	1,18	1,42
1,7	0,67	1,14	1,38
1,8	0,56	1,01	1,22
1,9	0,48	0,91	1,26
2,0	0,36	0,72	1,18
2,1	0,26	0,54	1,14

Tableau 10. (fig. 8 B)

Zinc amalgamé | Solution saturée de ClNa, Acide sulfurique normal | 1 vol. $S_2O_8(NH_4)_2$ sol. sat., ½ vol. SO_4H_2 (1:1), 1½ vol. eau

P = 76 cm Hg f. e. m. M. = 2 volts

Intensité en ampères	Diff. de potentiel aux bornes en volts	Puissance en watts	(f. e. m. M.) en volts
0,3	1,7	0,51	1,86
0,4	1,64	0,65	1,84
0,5	1,56	0,78	1,81
0,6	1,5	0,90	1,78
0,7	1,45	1,01	1,77
0,8	1,38	1,10	1,74
0,9	1,3	1,17	1,71
1,0	1,26	1,26	1,7
1,1	1,2	1,32	1,68
1,2	1,15	1,38	1,66
1,3	1,08	1,40	1,69
1,4	1,03	1,44	1,63
1,5	0,96	1,44	1,6
1,6	0,90	1,44	1,58
1,7	0,80	1,43	1,57

Tableau 10. (suite)

Intensité en ampères	Diff. de potentiel aux bornes en volts	Puissance en watts	(f. e. m. M.) en volts
1,8	0,77	1,40	1,55
1,9	0,74	1,40	1,54
2,0	0,70	1,40	1,52
2,1	0,66	1,38	1,50
2,2	0,62	1,36	1,48
2,3	0,58	1,33	1,46
2,4	0,52	1,24	1,44
2,5	0,48	1,20	1,44
2,6	0,4	1,04	1,4
2,7	0,35	0,94	1,38
2,8	0,30	0,84	1,37
2,9	0,26	0,75	1,36

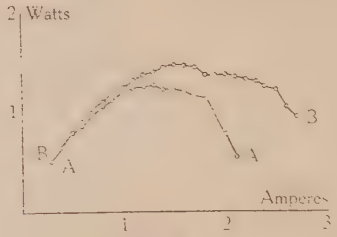

Fig. 8.

Tableau 11. (fig. 9 A)

Zinc amalgamé — Solution saturée de ClNa — 1 vol. $S_2O_8(NH_4)_2$ sol. sat.
Acide sulfurique normal — $^1/_8$ vol. SO_4H_2 (1:1)
$1,^7/_8$ vol eau

P = 76 cm Hg f. e. m. M. = 2 volts

Intensité en ampères	Diff. de potentiel aux bornes en volts	Puissance en watts	(f. e. m. M.) en volts
0,3	1,6	0,48	1,81
0,4	1,52	0,61	1,78
0,5	1,44	0,72	1,74
0,6	1,36	0,81	1,71
0,7	1,28	0,89	1,67
0,8	1,20	0,96	1,66
0,9	1,14	1,02	1,63
1,0	1,08	1,08	1,60
1,1	1,00	1,1	1,57
1,2	0,92	1,10	1,52
1,3	0,82	1,06	1,45
1,4	0,74	1,03	1,41
1,5	0,64	0,96	1,34
1,6	0,52	0,83	1,26
1,7	0,42	0,71	1,02
1,8	0,3	0,54	1,12
1,9	0,18	0,34	1,04

Tableau 11 bis. (fig. 9 B)

Zinc amalgamé | Solution saturée de ClNa, Acide sulfurique normal | 1 vol. ClO_3Na sol. sat., 2 vol. SO_4H_2 (1:1)

P = 76 cm Hg f. e. m. M. = 2,2 volts

Intensité en ampères	Diff. de potentiel aux bornes en volts	Puissance en watts	(f. e. m. M. en) volts
1	1,48	1,48	1,9
1,1	1,42	1,56	1,9
1,2	1,37	1,64	1,88
1,3	1,3	1,69	1,87
1,4	1,24	1,74	1,86
1,5	1,19	1,79	1,84
1,6	1,12	1,79	1,84
1,7	1,08	1,84	1,84
1,8	1,02	1,84	1,84
1,9	0,96	1,82	1,84
2	0,86	1,72	1,82
2,1	0,79	1,66	1,82
2,2	0,72	1,58	1,78
2,3	0,66	1,52	1,75
2,4	0,60	1,44	1,74
2,5	0,56	1,40	1,74
2,7	0,35	0,95	1,74

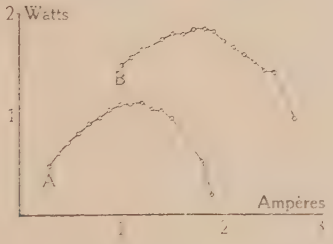

Fig. 9.

Tableau 12. (fig. 10 A)

Zinc amalgamé | Solution saturée de ClNa, Acide sulfurique normal | 1 vol. $S_2O_8(NH_4)_2$ sol. sat., 2 vol. eau

P = 76 cm Hg f. e. m. M. = 2,04 volts

Intensité en ampères	Diff. de potentiel aux bornes en volts	Puissance en watts	(f. e. m. M.) en volts
0,3	1,64	0,49	1,83
0,4	1,55	0,62	1,78
0,5	1,46	0,73	1,74
0,6	1,36	0,81	1,70
0,7	1,28	0,89	1,65
0,8	1,20	0,96	1,6
0,9	1,10	0,99	1,53
1	1,0	1,0	1,46
1,1	0,88	0,97	1,36
1,2	0,7	0,84	1,23
1,3	0,5	0,65	1,08
1,4	0,26	0,36	0,9

Tableau 12 bis. (fig. 10 B)

Zinc amalgamé | Solution saturée de ClNa / Acide sulfurique normal | NO_3H concentré

P = 76 cm f. e.m. M. = 1,97 volts

Intensité en ampères	Diff. de potentiel aux bornes en volts	Puissance en watts	(f. e. m. M.) en volts
1,5	1.30	1,95	1,90
1,6	1,26	2,02	1,90
1,7	1,24	2,11	1,90
1,8	1,20	2,16	1,90
1,9	1,16	2,21	1,90
2	1,13	2,26	1,90
2,1	1,12	2,35	1,90
2,2	1,08	2,38	1,90
2,3	1,04	2,39	1,90
2,4	1,01	2,42	1,90
2,5	0,98	2,45	1,90
2,7	0,90	2,43	1,89
2,9	0,83	2,41	1,89
3,8	0,52	1,98	1,89

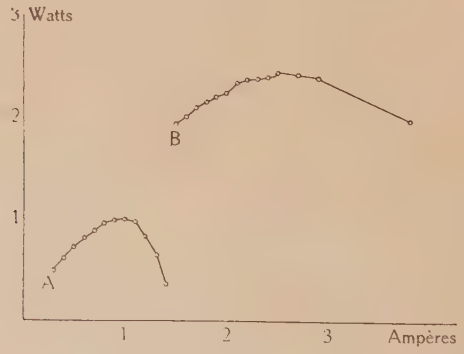

Fig. 10.

Dégagement d'hydrogène à la cathode d'aluminium amalgamé.

Un certain nombre de mesures du dégagement d'hydrogène à la cathode ont été effectuées.

Nous donnons à titre d'exemple les résultats de deux expériences.

L'hydrogène se dégageant à la cathode est recueilli dans une éprouvette graduée. Le volume d'hydrogène obtenu est exprimé en équivalent électrochimique. Le rapport entre l'équivalent électrochimique de l'hydrogène dégagé et la quantité de courant tirée de la pile est exprimé en % et figure dans la troisième colonne du tableau.

Tableau 13.

Surface totale de 4 cm² Aluminium amalgamé	NaOH normal	4 anodes de 8 cm de longueur et de 12 mm de diamètre 1 vol. ClO_3Na sol. saturée 2,6 vol. SO_4H_2 (1:1) P = 1 cm Hg

Durée des expériences: 15 minutes

Ampères	volume d'hydrogène	% H_2
0,35	0,1 cm³	0,27
0,2	0,08 „	0,38
0,1	0,1 „	0,96

Distance de la cathode à l'anode: ca. 3,5 cm.

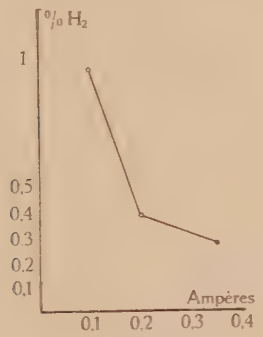

Fig 11.

Afin de pouvoir recueillir aisément l'hydrogène dégagé on emploie une cathode courbée en U protégée jusqu'à la base de l'U par une gaine de caoutchouc.

Afin de recueillir tout l'hydrogène dégagé on emploie une éprouvette graduée évasée à la base que l'on fixe au-dessus de la partie dénudée de la cathode.

Tableau 14.

Surface totale de 4 cm² Aluminium amalgamé	NO_3H normal	4 anodes de 8 cm de longueur et de 12 mm de diamètre 1 vol. ClO_3Na sol. saturée 2,6 vol. SO_4H_2 (1:1) P = 1 cm Hg

Durée des expériences: 15 minutes

Ampères	Volume d'hydrogène	°o H_2
1,6	0,9 cm³	0,54
1,3	0,55 »	0,4
1	0,65 »	0,6
0,9	0,75 »	0,8
0,8	1,25 »	1,5
0,7	1,8 »	2,5
0,6	2,25 »	3,6
0,5	3 »	5,7
0,4	3,25 »	7,88
0,3	4,25 »	13,6
0,2	5,75 »	27,5
0,1	8,25 »	78,9

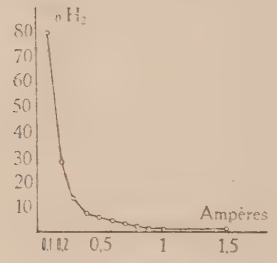

Fig. 12.

Effet de l'addition d'un oxydant dans l'électrolyte.

Le fonctionnement de la pile à anode diffusive ne pouvant être réglé de telle façon qu'aucun excès de dépolarisant n'altère la composition primitive de l'électrolyte, il était indiqué d'étudier l'effet de l'addition du dépolarisant dans l'électrolyte sur le dégagement d'hydrogène à la cathode.

Les résultats de quelques expériences figurent dans les tableaux suivants. (Les °o figurant dans la 5ème colonne sont calculés de la même manière que dans les deux exemples précédents.)

Chaîne étudiée:

Aluminium amalgamé Surface totale de 4 cm²	Solution saturée de ClNa 5°o SO_4H_2	4 anodes diffusives 8 cm de longueur 12 mm de diamètre 1 vol. ClO_3Na sol. saturée 2,6 vol. SO_4H_2 (1:1)

pression = 1 cm Hg

Le schéma ci-dessus a été utilisé pour ces mesures en faisant varier la composition de l'électrolyte comme suit:

Tableau 15.

Electrolyte: Solution saturée de ClNa 5% SO_4H_2

Temps en minutes	Ampères	volts	cm^3 H_2	% H_2
30	0,23	1,5	1,5	3,1
15	0,25	1,5	0,95	3,6

Tableau 16.

Electrolyte: Electrolyte tableau N° 15
+ 5 volumes % dépolarisant

Temps en minutes	Ampères	volts	cm^3 H_2	% H_2
30	0,37	1,5	6,2	8
15	0,37	1,5	3,1	8

Tableau 17.

Electrolyte: Electrolyte tableau N° 15
+ 10 volumes % dépolarisant

Temps en minutes	Ampères	volts	cm^3 H_2	% H_2
15	0,38	1,5	3,4	8,5
15	0,40	1,5	3,5	8,4

D'autre part nous avons mesuré le dégagement d'hydrogène à la cathode en faisant varier la basicité des électrolytes basiques et l'acidité des électrolytes acides.

Les mesures ont été effectuées conformément au schéma figurant dans le tableau No. 13.

Voici les résultats.

Tableau 18.

Chaînes basiques:

Electrolyte	% H_2
NaOH 2-normal	0,12
NaOH normal	0,27
NaOH 50%	0,64
NaOH 20%	0,8
CO_3Na_2 (Solution saturée) + 10% ClNa	1

Les $^0/_0$ correspondent à la valeur minima du dégagement d'hydrogène mesuré dans les différentes chaînes.

Chaînes acides:

Electrolyte	% H_2
NO_3H normal	0,4
ClH normal	1,3
SO_4H_2 normal	3,5

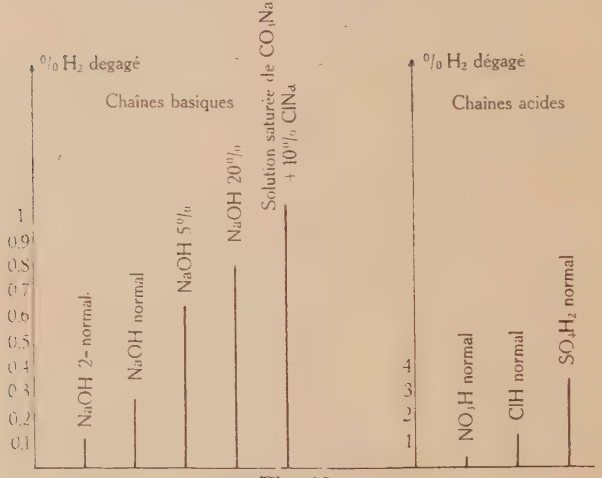

Fig. 13.
Dégagement d'hydrogène à la cathode.

Rendement électrochimique du métal cathodique.

Afin de déterminer dans quel électrolyte on peut utiliser avantageusement l'énergie électrochimique de l'aluminium amalgamé, nous avons mesuré le rendement électrochimique de l'aluminium dans des électrolytes basiques et des électrolytes acides.

Par rendement électrochimique d'un métal nous entendons le rapport entre la quantité d'électricité, obtenue par le phénomène électrochimique accompagnant la dissolution d'une certaine quantité de ce métal, et l'équivalent électrochimique de cette quantité de métal.

Les mesures ont été effectuées avec l'acide nitrique concentré comme dépolarisant dans des piles dont voici le schéma:

Aluminium amalgamé Surface totale de 4 cm^2	Electrolyte	4 anodes de 8 cm de longueur 12 mm de diamètre NO_3H concentré

P = 1 cm Hg

Exemple: Solution saturée de CO_3Na_2 + 10% ClNa.

Aluminium dissout = 0,287 gr.
Cuivre déposé sur la cathode du coulomètre = 0,9785 gr.
Equivalent en cuivre de l'aluminium dissout = 1,01 gr.

$$\text{Rendement électrochimique} = \frac{0,9875}{1,01} = 97,8\%$$

Les résultats qui figurent dans le tableau suivant sont les moyennes arithmétiques de deux mesures effectuées conformément au schéma précédent.

Tableau 19.

Electrolyte	Rendement électrochimique
CO_3Na_2 saturé + 10% ClNa.	97,8%
SO_4H_2 normal.	96,8%
Solution de ClNa sat. + SO_4H_2 0,2-n. .	95,8%
„ „ „ „ + ClH 0,2-n. . .	93,6%
„ „ „ „ + NO_3H n. . . .	88,6%
„ „ „ „ + NO_3H 2-n. . .	83,2%
1 vol. SO_4H_2 + 1 vol. NO_3H n.	61,1%
NO_3H normal	58,95%

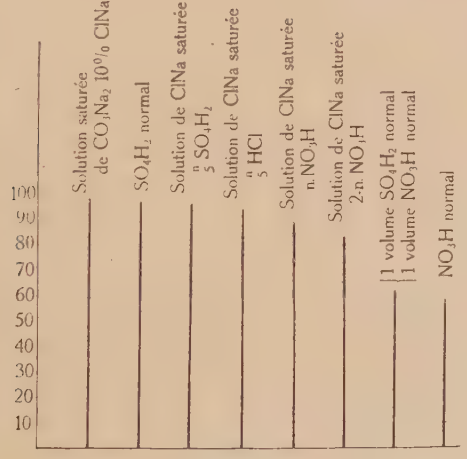

Fig. 14.

% Rendement électrochimique cathodique.

Rendement électrochimique du dépolarisant de la pile à anode diffusive.

Le rendement électrochimique du dépolarisant est le rapport entre la quantité d'électricité fournie par une pile à diffusion, pendant la diffusion d'une certaine quantité de dépolarisant, et l'équivalent électrochimique de l'oxygène susceptible d'être reduit par le phénomène électrochimique dans les conditions que réalise la pile à diffusion.

La notion de rendement électrochimique du dépolarisant ne prend un sens que si l'on prend soin d'indiquer la vitesse de diffusion correspondante du dépolarisant pour chaque mesure.

Nous avons mesuré le dépolarisant employé au moyen d'une burette graduée.

Exemple I.

Dépolarisant: 1 vol ClO_3Na sol. sat.
2,6 vol. SO_4H_2 (1:1)
Anode de 10 cm de longueur et de 12 mm de diamètre.
Pression: 2 cm Hg

Temps en minutes	Ampères	volts	cm³ dép.	gr. ClO_3Na
120	1,8	0,8	10,5	3,465 gr.

3,465 gr. ClO_3Na ont donné 3,6 Amp.-heures
3,465 gr. ClO_3Na devraient donner 5,18 Amp.-heures.
Rendement: **70%**.

Exemple II.

Dépolarisant: 1 vol. ClO_3Na sol. sat.
2 vol. SO_4H_2 (1:2)
Pression: ½ atm.
Rendement: 12,9%.

Exemple III.

Dépolarisant: 1 vol. ClO_3Na sol. sat.
2 vol. SO_4H_2 (1:2)
Pression: 2 cm Hg
Dépolarisant employé: 7,5 cm³
Quantité d'électricité obtenue: 3,55 amp.-heures
2,42 gr. ClO_3Na ont donné 3,55 amp.-heures
2,42 gr. ClO_3Na devraient donner 3,66 amp.-heures
Rendement: 97%.

Remarque: le chlore qui se dégage dans le dépolarisant fausse les lectures du volume de dépolarisant employé.

Potentiel d'oxydation et vitesse de réaction du dépolarisant[1]).

Il est aisé de concevoir, que le potentiel d'oxydation d'un dépolarisant dépend de la nature de ses composants et de leurs concentrations.

D'autre part le potentiel étant facteur d'action de l'énergie électrochimique, toutes choses restant égales dans la pile à anode diffusive la vitesse de réaction du dépolarisant est proportionnelle au potentiel d'oxydation de celui-ci.

Considérons une réaction chimique figurée par l'équation suivante:

$$[C_1] + [C_2] \rightleftarrows [C_3] + [C_4]$$

Considérons d'autre part une électrode fonctionnant réversiblement selon l'équation précédente.

Admettons que cette électrode soit combinée avec une électrode de potentiel choisi arbitrairement égal à 0 et constant dans une pile fonctionnant réversiblement.

Soit π_0 la différence de potentiel entre les deux électrodes.

La formule:

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C_1]\,[C_2]}{[C_3]\,[C_4]}$$

[1]) Voir: *Foerster*, Elektrochemie der wässerigen Lösungen, 3. Auflage, S. 220.

exprime la variation du potentiel de l'électrode étudiée en fonction de la variation des concentrations des composants pendant la réaction.

Appliquons cette formule dans le cas de l'acide nitrique employé comme dépolarisant.

On a alors

$$NO_3' + 4\,H^{\cdot} \rightleftharpoons NO + 2\,H_2O + 3\,\oplus$$

il vient (NO s'échappant à l'état gazeux, [NO] indique la concentration de NO dissout dans le dépolarisant):

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{nF}\,ln\,\frac{[NO_3]\,[H^{\cdot}]^4}{[NO]}$$

La concentration de l'eau est supposée constante puisque la réaction se passe en solution diluée.

On constate que le potentiel d'oxydation de l'acide nitrique est directement proportionnel à la 4ème puissance de la concentration de l'ion $H^{\cdot}$, et inversement proportionnel à la concentration de NO dissout.

J'indique les résultats de quelques expériences qui montrent qualitativement qu'une petite augmentation de l'acidité du dépolarisant fait augmenter considérablement son potentiel d'oxydation et sa vitesse de réaction.

Schéma de la chaîne étudiée:

Aluminium amalgamé 18 cm de longueur 1 cm de largeur	Solution saturée de ClNa 10% SO_4H_2	Anode: 18 cm de longueur 12 mm de diam. Dépolarisant

Pression: 38 cm Hg

La puissance de la chaîne indiquée ci-dessous correspond à la mesure effectuée en court circuit sur l'ampèremètre.

Tableau 20.

Dépolarisant	Amp.	Volts	Watts	f. e. m. M.
1 vol. NO_3H conc.. 3 vol. SO_4H_2 conc.	5,5	0,6	3,3	2,3 volts
NO_3H conc.	5,2	0,6	3,18	2,2 „
1 vol. NO_3H conc.. 3 vol. SO_4H_2 conc. 4 vol. eau	5,4	0,6	3,24	2,3 „
1 vol. NO_3H conc.. 6 vol. SO_4H_2 conc. 6 vol. eau	4	0,6	2,4	1,9 „
1 vol. NO_3H conc. 3 vol. SO_4H_2 conc. 12 vol. eau	2,25	0,2	0,45	1,2 „

Action des catalyseurs d'oxydation sur le dépolarisant.

La puissance de la pile se montre insensible à l'action des catalyseurs d'oxydation tels que:

$Cr_2O_7Na_2$ | NO_3H | Cl_3Fe. | MnO_2 | VO_3NH_4

Effet de la suppression du diaphragme.

Les expériences ont été effectuées dans l'électrolyte suivant:

Solution saturée de ClNa + 10% SO_4H_2

La cathode possède les dimensions suivantes:

Longueur: 18 cm
Largeur: 1 cm
Epaisseur: 1 mm
L'anode: Longueur 18 cm
Diamètre 12 mm

Quatre séries d'expériences ont été effectuées: Les deux premières sans diaphragme, les deux secondes avec diaphragme en terre poreuse.

Les résultats qui suivent indiquent les puissances obtenues exprimées en watts pour un même dépolarisant.

Dépolarisant: *1 vol. NO_3H + 3 vol. SO_4H_2 (1 : 1).*

Tableau 21.

Numéro de l'expérience	Nombre d'anodes	Puissance en watts en court circuit	
N° 1 (sans diaphragme)	1 anode	1,9 watts	Anode diffusive
N° 2 „ „	4 anodes	7,5 „	
N° 3 (avec diaphragme)	1 anode	1,86 „	sans anode diffusive
N° 4 „ „	4 anodes	4,32 „	

Puissance de la pile à anode diffusive en fonction de la composition de l'électrolyte.

Un certain nombre d'électrolytes ont été comparés dans des conditions identiques conformément au schéma suivant:

Aluminium amalgame Surface totale: 4 cm²	Electrolyte	4 anodes diffusives 8 cm de longueur 12 mm de diamètre Dépolarisant: 1 vol. ClO_3Na sol. sat. 2,6 vol. SO_4H_2 (1:1) Pression: 1 cm Hg

Distance de la cathode à l'anode: 3½ cm.

Tableau 22.

Electrolytes basiques.

Electrolyte	Puissance en watts
NaOH normal	0,25
NaOH 50%	0,27
NaOH 2-normal	0,35
Solution de CO_3Na_2 sol. sat. + 10% ClNa	0,5
NaOH 20%	0,56

Electrolytes acides.

SO_4H_2 normal	0,66
ClH „	0,92
NO_3H „	1,14

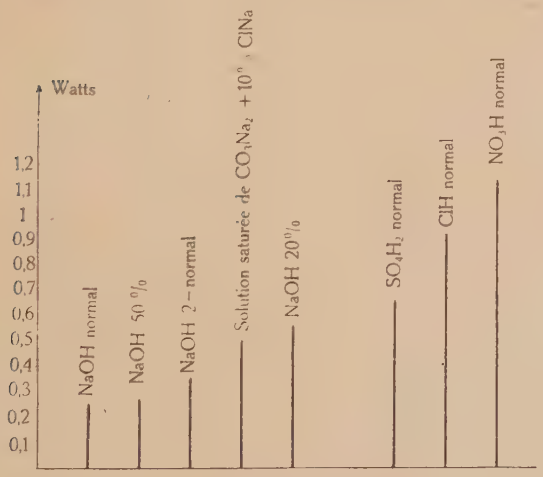

Fig. 15.
Puissances maxima dans différents électrolytes.
(Dépolarisant pression: 1 cm Hg)

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS.

Nous rappelons tout d'abord que cette étude a été effectuée dans le dessein de fixer les idées sur les possibilités techniques de réalisation d'une pile de petit volume, de grande puissance, et de débit constant.

Les résultats obtenus seront interprétés dans ce sens.

L'examen des tableaux de puissances des chaînes étudiées au moyen de l'anode diffusive montre que la puissance maxima de la pile correspond à une différence de potentiel aux bornes qui varie selon la chaîne étudiée.

Or, l'étude de la fonction

$y = f(e,J) = eJ$ où e = Différence de potentiel aux bornes et J = Intensité du courant

montre que si E désigne la f. e. m. de la pile, le maximum de la fonction $y = f(e,J)$ correspond à une valeur de e égale à $\frac{E}{2}$.

En effet:

Soit Ri la résistance intérieure de la pile, Re la résistance extérieure de la pile, on sait que:

$$E = J\,(Ri + Re) \tag{2}$$

D'autre part l'équation (1) nous donne

$$\frac{d(eJ)}{de} = 0 \text{ condition du maximum}$$

On tire de cette dernière équation:

$$\frac{e\,dJ}{de} + \frac{J\,de}{de} = 0 \text{ ou: } J = -e\frac{dJ}{de} \tag{3}$$

D'autre part l'équation (2) nous donne:

$$E - e = J\,Ri$$

Sous la forme différentielle:

$$-de = Ri\;dJ, \text{ car } Ri \text{ est supposée constante, d'où } Ri = -\frac{de}{dJ}$$

On en tire:

$$J = \frac{E-e}{Ri} = \frac{E-e}{\frac{-de}{dJ}} \tag{4}$$

En substituant dans (4) J par sa valeur tirée de (3), on obtient:

$$e = \frac{E}{2}$$

On voit par là que pour déterminer la puissance maxima d'une pile, il suffit de mesurer la puissance de la chaine pour une différence de potentiel aux bornes egale à la moitié de la force électromotrice de cette pile.

On pourra donc se contenter dans la pratique d'étudier la variation de la puissance de la pile pour des valeurs de e voisines de $\frac{E}{2}$.

D'autre part la comparaison des graphiques fig. 4 à 7 et fig. 8 à 10 montre que la détermination de la puissance maxima d'une pile donne des résultats différents, si l'on détermine cette grandeur en partant d'une résistance extérieure faible que l'on augmente graduellement, ou si l'on procède des grandes résistances extérieures aux petites. Ce dernier procédé donne une puissance maxima supérieure à celle que l'on obtient dans le premier cas, car la polarisation est plus faible.

En outre le maximum observé dans ce cas correspond bien à

$$e = \frac{E}{2}$$

(Voir tableaux 9 à 12bis.)

Le graphique fig. 14 montre que la puissance maxima d'une pile à diffusion, toutes choses restant égales, dépend de la composition de l'électrolyte.

Le maximum observé dans les chaînes basiques correspond à une solution de soude caustique de 20%.

Le maximum obervé dans les chaînes acides correspond à l'acide nitrique normal.

L'examen des tableaux 1 à 13 et du tableau 20 montre que pour une même pression exercée sur différents dépolarisants, l'acide nitrique concentré présente la plus grande vitesse de réaction.

D'autre part l'acidité du dépolarisant joue un rôle considérable sur la puissance de la pile correspondante.

L'action semble être tout à fait normale, car le potentiel d'oxydation augmente plus rapidement avec l'augmentation de la concentration de l'ion H', qu'avec l'augmentation de celle de l'ion oxydant. En outre il n'y a pas d'effet des catalyseurs d'oxydation.

L'examen des tableaux No. 13, 14 et 18 montre que le dégagement d'hydrogène cathodique dépend du débit de la pile à diffusion et de la nature de l'électrolyte.

Ce dégagement est le plus faible pour une pile à diffusion débitant en court-circuit dans l'électrolyte: NaOH 2-normal (0,12%).

Il est le plus fort dans l'acide nitrique normal pour une densité de courant à la cathode de 0,025 amp. par cm^2 et s'élève alors à 80%.

Les tableaux 15, 16 et 17 montrent que ce dégagement d'hydrogène augmente à mesure que l'électrolyte augmente sa concentration en ions oxydants.

D'autre part l'examen du tableau 18 montre que ce dégagement dans les chaînes acides est le plus faible pour l'acide nitrique normal, mais comme une mesure directe du rendement électrochimique cathodique donne (tableau 19) le rendement le plus faible pour cet électrolyte, nous devons admettre que les pertes par réactions chimiques proprement dites sont les plus grandes dans cet électrolyte.

Les rendements électrochimiques de l'aluminium qui figurent dans le tableau 19 montrent que le maximum pour une chaîne basique correspond à une solution saturée de soude + 10% de chlorure de sodium, et pour une chaîne acide à l'acide sulfurique normal. Il est dans ces deux cas pratiquement quantitatif.

Le rendement électrochimique du dépolarisant (voir page 28) n'est que de 12% environ dans une chaîne fonctionnant à sa puissance maxima. Il s'élève à environ 70% lorsque cette chaîne fonctionne à la pression de 1 cm Hg sur le dépolarisant ce qui correspond à une faible puissance et une grande polarisation. La pile ne fournit pas dans ce cas un débit constant.

Nous faisons remarquer à ce propos que les mesures de rendement électrochimique du dépolarisant à la pression de 1 cm Hg donnent des valeurs équivoques, car le dégagement de gaz à l'intérieur de l'anode augmente considérablement le volume du dépolarisant et fausse les mesures.

Quoi qu'il en soit, le rendement électrochimique du dépolarisant est très faible.

Le tableau No. 21 montre que par l'emploi de l'anode diffusive on obtient une pile à grande puissance dont la puissance est (pourvu que la cathode soit suffisamment grande) pratiquement la somme des puissances que fournissent séparément les éléments employés pour la construction de l'anode, ce qui n'est pas réalisé dans la pile à anode munie de diaphragme. Grâce à l'emploi de l'anode diffusive on peut régler au moyen de la pression exercée sur le dépolarisant l'arrivée de celui-ci à la surface de l'anode selon les besoins.

CONCLUSION.

Les résultats du présent travail peuvent se résumer dans les considérations suivantes:

1° Nous avons réalisé un dispositif pratiquement utilisable pour l'étude de la vitesse de réaction relative des dépolarisants liquides au moyen de l'électrode diffusive.

2° Nous avons déterminé les courbes de puissance de différents systèmes au moyen de l'anode diffusive pour différents dépolarisants.

3° Nous avons mesuré le dégagement d'hydrogène sur une cathode d'aluminium amalgamé en fonction de la densité de courant dans la pile à anode diffusive.

4° Nous avons étudié la variation de ce dégagement d'hydrogène sous l'action de l'addition d'un dépolarisant dans l'électrolyte.

5° Nous avons mesuré le rendement électrochimique du métal dissout pendant le fonctionnement d'une pile à anode diffusive.

6° Nous avons montré les difficultés auxquelles on s'expose dans les essais de mesure du rendement électrochimique d'un dépolarisant.

7° Nous avons montré qualitativement que la vitesse de réaction d'un dépolarisant et son potentiel d'oxydation sont insensibles à l'action des catalyseurs d'oxydation et que la variation de l'acidité entraîne des variations de ces grandeurs, qui paraissent normales.

8° Nous avons indiqué l'effet de la suppression du diaphragme dans une pile à anode diffusive.

9° Nous avons comparé les puissances maxima d'un système à anode diffusive pour différents électrolytes.

10° Nous avons interprêté les résultats de nos essais. Nous avons démontré mathématiquement et expérimentalement que la puissance maxima d'une pile à anode diffusive correspond à une valeur de la différence de potentiel aux bornes égale à la moitié de la force électromotrice.

Nous faisons remarquer que les essais figurant dans cette conclusion dans les paragraphes 3 à 9 ne sont qu'une introduction à des travaux ultérieurs.

J'exprime ici mes remerciements sincères à M. *A. L. Bernoulli*, professeur, pour ses conseils bienveillants. En outre je remercie sincèrement M. *A. Schmid*, privatdocent, sous l'impulsion duquel j'ai effectué ce travail.

Curriculum vitae.

Je, *Camille Louis Lucien Baillod*, originaire de Gorgier (Neuchâtel), suis né à Baulmes (Vaud) fils d'Edouard Baillod, industriel, et de feu Marie Mina, le 17 août 1900.

En 1912 mon père se fixa à St. Aubin (Neuchâtel) son domicile actuel.

De 1913 à 1915 je fréquentai l'école secondaire de cette localité.

De 1915 à 1918 je fréquentai le gymnase scientifique de Neuchâtel où j'obtins en 1918 le baccalauréat et le diplôme de maturité.

En 1918 j'entrai à la division de chimie de l'école polytechnique fédérale de Zurich.

J'interrompis mes études pendant l'année 1920 pour raisons de santé.

En 1923 je quittai l'école polytechnique fédérale après avoir obtenu le diplôme d'ingénieur chimiste.

Au printemps 1923 j'entrai à l'université de Bâle pour travailler en qualité d'assistant privé, au laboratoire de Monsieur A. Schmid, privatdocent.

Pendant mes études, j'ai suivi les cours et travaillé aux laboratoires de Messieurs les professeurs:

A l'école polytechnique:

Messieurs les professeurs: Staudinger, Bosshard, W. Treadwell, Grubenmann, Rudio, Baur, Fierz, Piccard, Kummer.

A l'université de Bâle:

Monsieur le professeur A. L. Bernoulli et Monsieur A. Schmid, privatdocent.

Ma thèse a été préparée sous la direction de Monsieur A. L. Bernoulli, professeur.